

(14)

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106153 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 29/82 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : **VANDÉ GUCHT, Anne** etc.; **SOLVAY** (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062448

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai mentionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Dépôsant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Dépôsant (pour US seulement) : **KRAFFT, Philippe** [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode Saint Genèse (BE).

(54) Title: METHOD FOR MAKING A CHLORHYDRINE BY REACTION BETWEEN A POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDROCARBON AND A CHLORINATING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CHLORHYDRINE PAR REACTION ENTRE UN HYDROCARBURE ALIPHATIQUE POLY HYDROXYLE ET UN AGENT DE CHLORATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a chlorhydrine from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester, or a mixture thereof, and a chlorinating agent, the chlorinating agent containing at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, a hydrocarbon organic compound, a halogen organic compound, an oxygen-containing organic compound and a metal.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, l'agent de chloration contenant au moins un des composés suivants: azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogène, un composé organique oxygéné et un métal.

WO 2006/106153 A2

Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all 5 filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing a chlorohydrin. It relates more specifically to a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent.

10 Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides. Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

15 According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or 20 coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

International application WO 2005/021476 and application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describe a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride. The hydrogen chloride may be gaseous or in the form of aqueous solutions.

25 The toxicity and the corrosiveness of these compounds complicate their preparation, purification, storage and transportation. Hydrogen chloride is toxic by contact, inhalation and ingestion (The Merck Index, Eleventh Edition, 1989, page 759). It is typically transported in the form of liquefied gas in pressurized containers. Aqueous hydrochloric acid is extremely corrosive (The Merck Index, 30 Eleventh Edition, 1989, page 756) and requires apparatus made of special materials for its storage and its transportation. These drawbacks are

disadvantageous to the processes for preparing organic chlorine products that make use of these chlorinating agents in one of their steps.

The aim of the invention is to provide a process for preparing chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated 5 aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, and a chlorinating agent, which does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a 10 chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

It has been found, surprisingly, that at least partly supplying the process for 15 preparing chlorohydrin with a chlorinating agent comprising these compounds gives particularly good results. In particular the yield of the process for preparing the chlorohydrin is not adversely affected by the use of this chlorinating agent.

In the process according to the invention the organic hydrocarbon compound is selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic 20 hydrocarbons and mixtures thereof.

In the process according to the invention the unsaturated aliphatic hydrocarbon is selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, the saturated aliphatic hydrocarbon is selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and the 25 aromatic hydrocarbon is benzene.

In the process according to the invention the organic halogen compound is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, 30 chlorobenzenes and mixtures thereof.

In the process according to the invention the organic halogen compound is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

In the process according to the invention the organic oxygen compound is 35 selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

In the process according to the invention the metal is selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

5 In the process according to the invention the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

10 The preparation processes may be carried out independently in batch mode or in continuous mode. It is preferred for at least one of the processes to be carried out in continuous mode. It is preferred more particularly for the continuous mode to be used for all of the preparation processes under consideration.

15 In the process according to the invention the chlorinating agent comprises hydrogen chloride.

The term " polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon " refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

20 Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp³ hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two sp³-hybridized carbon atoms 25 carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The 30 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

35 The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propane-
5 diol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-
butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclo-
hexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or
"glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated
10 aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example,
1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-
propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes,
for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-
15 propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol
is the most preferred.

15 The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present
in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the
process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the
process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate,
20 propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates,
glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term "chlorohydrin" is used here in order to describe a compound
containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to
25 different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two
hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly
the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins.
In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting
chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups
30 than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol,
chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least
two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are
more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol,
2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-
35 dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two
thereof.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

5 By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the 10 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

15

By renewable raw materials are meant materials obtained from the 20 processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in 25 "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the 30 catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present in maize fibres. By "natural glycerol" or "glycerol obtained from renewable raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils 35 or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used to prepare natural glycerol, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and 5 all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

10 Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

15 A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and 20 titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

25 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be as described in the patent application entitled "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

30 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

35 In the process according to the invention it is preferred to use glycerol obtained starting from renewable raw materials.

The process for preparing chlorohydrins according to the invention can be followed by the preparation of an epoxide.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the 5 carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

10 The process for preparing the epoxide may be followed by a process for preparing epoxy resins.

The processes from which the chlorinating agent may have come are often combined. The heavy by-products of the synthesis of allyl chloride and epichlorohydrin are advantageously employed as a source of raw materials in a high-temperature chlorinolysis process for producing materials which are utilized 15 commercially. These plants may, however, have other sources of raw materials. Oxidation at a temperature of greater than or equal to 800°C is used in order to remove organic chlorine or oxygen wastes.

20 The processes from which the chlorinating agent may have come generate hydrogen chloride or aqueous solutions of hydrogen chloride as a co-product. These acids are generally mediocre in quality, containing traces of organic substances. They are advantageously employed in the abovementioned process for preparing chlorohydrin either as they are or after treatment.

25 It has been found, surprisingly, that at least partly supplying the process for preparing chlorohydrin with the crude chlorinating agent obtained as it is in these preparation processes gives particularly good results. In particular, the yield of the process for preparing the chlorohydrin is not adversely affected by the use of this unprocessed chlorinating agent.

30 Furthermore, at least partly supplying the chlorohydrin preparation process with the chlorinating agent obtained from a process for preparing allyl chloride and/or a process of chlorinolysis and/or a process for preparing chloromethane and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C, as well as limiting transportation of dangerous materials, with removal of the costs associated with such transportation, allows an advantageous alternative utilization of the acids co-produced in these processes. Moreover, 35 sharing plant between different processes for preparing a single product may be

considered, which likewise contributes to a reduction in the costs of these processes.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product, such as are specifically disclosed in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2. In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected from lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and the alkaline earth metals may be selected from magnesium, calcium, strontium and barium.

In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and frequently sodium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often

less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

5 In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

10 In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

15 In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

20 In the process according to the invention the alkaline earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

25 In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

30 In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

35 In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 μ g/kg.

In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

5 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

10 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

15 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

20 This chlorinating agent is particularly advantageous, since it is often obtained as a by-product in organic synthesis in chlorination, elimination or substitution, or else by combustion. The present invention allows this by-product to be utilized.

25 In a first embodiment of the process according to the invention, the chlorinating agent originates at least partly from a process for preparing allyl chloride.

30 In a first version of this first embodiment, the allyl chloride may be obtained by chlorinating propylene. In that case the process for preparing allyl chloride is supplied with at least propylene and chlorine. Other compounds may also be present in the feedstock, such as, for example, non-chlorinated hydrocarbons other than propylene, partially chlorinated hydrocarbons, totally chlorinated hydrocarbons or mixtures thereof.

35 In a second version of this first embodiment, the allyl chloride may be obtained by dehydrochlorination of dichloropropane. In that case the process for preparing allyl chloride is supplied with, at least, partially chlorinated

hydrocarbons, preferably containing dichloropropane, especially 1,2-dichloropropane.

A description of processes for preparing allyl chloride may be found in the reference work "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, 5 Completely Revised Edition, 1985, Volume A1, pages 427-429".

In a second embodiment of the process according to the invention, the chlorinating agent originates at least partly from a process for preparing chloromethanes.

In this second embodiment the preparation process is supplied with 10 methane and/or methyl chloride and chlorine. The chlorination process may be thermal, photochemical or catalytic. Thermal and photochemical processes are preferred.

A description of processes for preparing chloromethanes may be found in the reference work "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, 15 Completely Revised Edition, 1986, Volume A6, pages 240-252".

In a third embodiment of the process according to the invention, the chlorinating agent originates at least partly from a chlorinolysis process. Chlorinolysis refers to any chlorine-mediated decomposition reaction and more particularly to decomposition reactions of organic compounds that are carried out 20 at temperatures greater than or equal to 300°C, preferably greater than or equal to 350°C. In this third embodiment the chlorinolysis process is supplied with at least chlorine and saturated or unsaturated aliphatic or aromatic hydrocarbons, preferably aliphatic hydrocarbons, selected from non-chlorinated aliphatic hydrocarbons containing 1 to 6 carbon atoms, partially and/or fully chlorinated 25 aliphatic hydrocarbons containing 1 to 6 carbon atoms and 1 to 14 chlorine atoms, and mixtures thereof. Non-chlorinated hydrocarbons are for example propane, propylene, methylacetylene, methane and ethylene. Partially chlorinated hydrocarbons are for example chloroform, trichloropropanes, chloropropenes, tetrachloroethanes, trichloroethanes, acetylene chloride and 30 tetrachloropentanes. Fully chlorinated hydrocarbons may be selected from carbon tetrachloride, hexachloroethane and perchloroethylene. One example of such a process is the process for pyrolysing chlorinated hydrocarbons containing from one to three carbon atoms in the presence of chlorine in order to produce perchloroethylene and carbon tetrachloride. Generally speaking, these 35 hydrocarbons contain no heteroatoms other than chlorine.

A description of chlorinolysis processes may be found in the reference work "Propylene and its Industrial Derivatives, Hancock E.G., 1973, pages 298-332".

5 In a fourth embodiment of the process according to the invention, the chlorinating agent originates at least partly from a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C. This temperature is often greater than or equal to 900°C and more particularly greater than or equal to 1000°C. This process will be referred to hereinbelow as the high-temperature oxidation process; in this embodiment, the oxidation process is supplied with at 10 least one oxidizing agent and at least one chlorine compound.

15 In this fourth embodiment the oxidizing agent may be selected from oxygen, chlorine oxides, nitrogen oxides, mixtures thereof and mixtures thereof with nitrogen. Water may be usefully added to the oxidizing agent in particular in order to facilitate the oxidation of chlorine compounds.

20 In this fourth embodiment, the chlorine compounds may be organic or inorganic compounds. Organic chlorine compounds are preferred. These organic chlorine compounds are hydrocarbons selected from partially chlorinated hydrocarbons containing 1 to 10 carbon atoms and 1 to 21 chlorine atoms, fully chlorinated hydrocarbons containing 1 to 4 carbon atoms, and mixtures thereof.

25 One example of a process of this kind for oxidizing chlorine compounds is that in which organic chlorine and oxygen compounds are oxidized in the form of carbon dioxide. In a process of this kind, chlorine compounds obtained from processes for preparing allyl chloride, epichlorohydrin, dichloroethane, propylene oxide, vinylidene chloride, vinyl chloride, 1,1,1-trichloroethane, chloromethanes, trichloroethylene and a chlorinolysis process are oxidized at high temperature, thereby making it possible to utilize the energy content of the chlorine compounds in the form of CO₂ and generating hydrogen chloride in the form of aqueous solutions of hydrogen chloride ("technical" hydrochloric acid), which can be purified or non-purified.

30 A description of high-temperature oxidation processes may be found in the reference work "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, 1985, Volume A13, pages 292-293".

35 In a first preferred aspect of the process according to the invention, the chlorinating agent obtained from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a chlorinolysis process and/or a high-temperature oxidation process and which supplies the preparation of

dichloropropanol comprises liquid or gaseous hydrogen chloride, preferably gaseous hydrogen chloride. With particular preference the hydrogen chloride is substantially anhydrous. " Substantially anhydrous " hydrogen chloride means hydrogen chloride whose water content is generally less than or equal to

5 15 mol%, preferably less than or equal to 10 mol% and with particular preference less than or equal to 8 mol%. This water content is generally greater than or equal to 0.01 ppm by mole.

In this first aspect of the process according to the invention, the nitrogen content of the chlorinating agent is generally greater than or equal to 0.1 ppm by 10 volume, often greater than or equal to 10 ppm by volume and in particular greater than or equal to 20 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 50 000 ppm by volume, often less than or equal to 40 000 ppm by volume and in particular less than or equal to 30 000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the oxygen 15 content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume and often greater than or equal to 0.5 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 5% by volume, often less than or equal to 2% by volume and in particular less than or equal to 1% by volume.

20 In this first aspect of the process according to the invention, the hydrogen content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume and often greater than or equal to 0.5 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 0.1% by volume and often less than or equal to 25 500 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the chlorine 30 content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume and often greater than or equal to 0.5 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 2000 ppm by volume, often less than or equal to 1000 ppm by volume and in particular less than or equal to 500 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the methane 35 content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This content is generally less than or equal to

10 000 ppm by volume, often less than or equal to 5000 ppm by volume and in particular less than or equal to 4000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the carbon monoxide content of the chlorinating agent, not taking account of the water and 5 nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 0.5 ppm by volume and in particular greater than or equal to 1 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 10 000 ppm by volume, often less than or equal to 5000 ppm by volume and in particular less than or equal to 4000 ppm by 10 volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the carbon dioxide content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 0.5 ppm by volume and in 15 particular greater than or equal to 1 ppm by volume. This content is generally less than or equal to 10 000 ppm by volume, often less than or equal to 5000 ppm by volume and in particular less than or equal to 4000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the overall 20 amount of organic chlorine products such as, for example, chloromethanes, ethyl chloride, dichloroethane, vinyl chloride and chlorobenzene in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by 25 volume. This amount is generally less than or equal to 50 000 ppm by volume, often less than or equal to 20 000 ppm by volume and in particular less than or equal to 10 000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the overall 30 amount of organic non-chlorinated products such as, for example, ethylene, acetylene, ethane, propylene, methylacetylene and propane in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 50 000 ppm by volume, often less than or equal to 20 000 ppm by volume and in particular less than or 35 equal to 10 000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the overall amount of organic fluorine products such as, for example, vinyl fluoride, fluoroethane, vinylidene fluoride and fluoromethanes in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 500 ppm by volume, often less than or equal to 20 000 ppm by volume and in particular less than or equal to 10 000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the overall amount of organic products containing heteroatoms other than chlorine and fluorine such as, for example, alcohols and acids in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 50 000 ppm by volume, often less than or equal to 20 000 ppm by volume and in particular less than or equal to 10 000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the propylene content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 15 000 ppm by volume, often less than or equal to 10 000 ppm by volume and in particular less than or equal to 5000 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the monochloropropene content of the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 5000 ppm by volume, often less than or equal to 1000 ppm by volume and in particular less than or equal to 500 ppm by volume.

In this first aspect of the process according to the invention, the sum of the amounts of chloropropane in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and

in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This amount is generally less than or equal to 10 000 ppm by volume, often less than or equal to 4000 ppm by volume and in particular less than or equal to 3000 ppm by volume.

5 In this first aspect of the process according to the invention, the amount of isopropanol, chloroalcohols and chloroethers in the chlorinating agent, not taking account of the water and nitrogen present in the chlorinating agent, is generally greater than or equal to 0.1 ppm by volume, often greater than or equal to 1 ppm by volume and in particular greater than or equal to 5 ppm by volume. This
10 amount is generally less than or equal to 5000 ppm by volume, often less than or equal to 4000 ppm by volume and in particular less than or equal to 3000 ppm by volume.

15 In a second preferred aspect of the process according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride. In this case the hydrogen chloride content of the solution is generally at least 10% by weight. Preferably this content is greater than or equal to 15% by weight. In this case the hydrogen chloride content of the solution is generally not more than 37% by weight.

20 This second aspect allows the utilization of aqueous solutions of hydrogen chloride that are of low quality, obtained for example from the pyrolysis of organic chlorine compounds or having been used for the pickling of metals.

25 In a first version of this second aspect, a concentrated aqueous solution of hydrogen chloride, containing generally from 28% to 37% by weight of hydrogen chloride, is used as the primary source of the chlorinating agent and the said concentrated solution is separated, by evaporation for example, into at least two fractions, the first being composed essentially of anhydrous hydrogen chloride and the second containing hydrogen chloride and water in proportions in which they form an azeotrope, the said azeotrope being composed, at a pressure of 101.3 kPa, of 19% to 25% of hydrogen chloride and of 75% to 81% by weight
30 of water, in particular of approximately 20% by weight of hydrogen chloride and approximately 80% of water. The 20% aqueous hydrogen chloride solution may optionally be employed to absorb the hydrogen chloride produced by the process for preparing allyl chloride, the chlorinolysis process, the process for preparing chloromethane and the high-temperature oxidation process, so as to generate an
35 aqueous hydrogen chloride solution containing 33% by weight of hydrogen chloride.

When an aqueous solution of hydrogen chloride is used as chlorinating agent, this aspect allows the use of a chlorinating agent which is easy to transport while at the same time allowing effective control of the water content of the reaction medium, especially when the reaction between glycerol and the 5 chlorinating agent is carried out in two or more steps.

The aqueous solution of hydrogen chloride which is used in this second aspect of the process according to the invention may comprise compounds other than water and hydrogen chloride. These compounds may among others be inorganic chlorine or non-chlorine compounds and saturated or unsaturated non-10 chlorine, partially chlorinated or fully chlorinated organic compounds. These compounds may differ as a function of the preparation process from which the aqueous hydrogen chloride solution has come.

In this second aspect of the process according to the invention, the amounts of oxygen, hydrogen, chlorine, methane, carbon monoxide, carbon dioxide, 15 organic chlorine compounds, organic non-chlorine compounds, organic fluorine compounds, organic compounds containing heteroatoms other than chlorine and fluorine, of propylene, monochloropropenes, chloropropanes, isopropanol, chloroalcohols and chloroethers in the chlorinating agent, not taking account of the water present in the chlorinating agent, are identical to the values given 20 above for the first aspect of the process according to the invention.

In this second aspect of the process according to the invention, the individual amounts of metals, and in particular of alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, 25 mercury, zinc, selenium, aluminium and bismuth are generally greater than or equal to 0.03 ppb by weight, often greater than or equal to 0.3 ppb by weight and frequently greater than 1 ppb by weight. These amounts are generally less than or equal to 5 ppm by weight and preferably less than or equal to 1 ppm by weight.

In the process according to the invention, the fraction of chlorinating agent which supplies the preparation of dichloropropanol and which has come from a 30 process for preparing allyl chloride and/or a chlorinolysis process and/or a process for preparing chloromethane and/or a high-temperature oxidation process is generally greater than or equal to 0% by weight of the chlorinating agent, often greater than or equal to 10% by weight and frequently greater than or equal to 20% by weight. This fraction is generally less than or equal to 100% by weight 35 of the chlorinating agent, often less than or equal to 90% by weight and frequently less than 80% by weight.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 5 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in apparatus which is made of or covered 10 with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that 15 includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials 20 resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl 25 ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reaction medium as described in the 30 application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing 35 chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-

state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol% and less than or equal to 30 mol%, the percentage being based on the 5 organic part of the liquid reaction medium.

The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds of the liquid reaction medium, in other words the compounds whose molecule contains at least one carbon atom.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the 10 invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

15 Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the 20 invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6 to page 10 line 10.

25 Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the 30 invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated 35 organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy

products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the 5 chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by 10 reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy 15 compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of 20 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and 25 dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the 30 ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts 35 such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

5 Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

10 When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

15 The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

20 By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

25 Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

30 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

35 The liquid reaction mixture may therefore contain the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, the solvent and the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the solvent,

the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

5 The separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

10 Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by decantation.

15 In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a separation method including at least 20 one separating operation intended to remove the salt from the liquid phase.

25 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic 30 hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one sodium and/or potassium chloride and/or sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular 35 mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step 5 and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) 10 continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water 15 concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the 20 ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin" filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application and the content of which is incorporated here by reference.

25 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture 30 obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a), and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more 35 particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be 5 carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by 10 reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50% by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative 15 to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one medium containing the chlorohydrin, water and the 20 chlorinating agent, (b) at least a fraction of the medium formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating 25 agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled 30 "Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted 35 with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin,

chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters, and (c) at least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating 5 operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40% by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the 10 invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in 15 subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose 20 alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, an oxidizing agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an 25 oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a 30 separating operation selected from decantation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds 35 comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers,

preferably more than 5% by weight and particularly more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably less than 95% by weight and more particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1% by weight of the isomer, preferably more than 5% by weight and particularly more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the isomer, preferably less than 95% by weight and more particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanediol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and particularly more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably less than 95% by weight and more particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanediol, such as residual reactions, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25. In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by

weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and in particular more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably less than 95% by weight and more particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds 5 originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably 10 greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of 15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may take place in the presence of an organic acid. The organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a product not originating from this process. In this latter case the product in question may be an organic acid which 20 is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent. The organic acid may also be an organic acid mixture originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

25 In the process according to the invention the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may 30 include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic 35 distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a

dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed.

5 Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of 10 dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may 15 be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as 20 described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated 25 aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the 30 following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, 35 water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, (b) at least a

fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least 5 partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

In the process for preparing an organic chlorine product according to the invention, the process for preparing the chlorohydrin may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in the application entitled 10 "Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide 15 being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

The various processes forming part of the process for preparing a 20 chlorohydrin according to the invention may or may not form part of an integrated process for preparing organic chlorine products. An integrated process is preferred.

The invention likewise provides plant for implementing an integrated process, comprising:

- 25 (a) a unit for preparing allyl chloride and/or a unit for preparing chloromethanes and/or a chlorinolysis unit and/or a unit for oxidizing chlorine compounds, from which exits a chlorinating agent comprising hydrogen chloride,
- (b) a unit for preparing a chlorohydrin by chlorination of a polyhydroxylated hydrocarbon, of an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of a 30 mixture thereof, the said unit being supplied with the chlorinating agent from unit (a) and from which exits the chlorohydrin,
- (c) a unit for preparing an epoxide by dehydrochlorination of the chlorohydrin, the said unit being supplied with chlorohydrin from unit (b) and from which exits the epoxide.

This plant may comprise:

(d) a unit for preparing epoxy resins which is supplied with the epoxide from unit (c).

The different preparation units are preferably distributed over a single 5 industrial site or over nearby sites, more preferably over a single site. The industrial plan embracing these units on a single site or on nearby sites is particularly advantageous: for example, a unit according to the aforementioned process for preparing chlorohydrin in proximity to units for preparing allyl chloride and epoxides, with the optional addition of a chlorinolysis unit and/or a 10 unit for preparing chloromethane and/or a unit for high-temperature oxidation of chlorine compounds. By nearby sites are meant, in particular, industrial sites which are sufficiently close that the transport of materials between the plants can be accomplished economically via pipelines.

In the process and plant according to the invention, the polyhydroxylated 15 aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol, the chlorohydrin is preferably dichloropropanol and the epoxide is preferably epichlorohydrin.

When the epoxide is epichlorohydrin it may be employed in the preparation of epoxy resins.

Figure 1 shows a particular plan of plant which can be used to implement 20 the process according to the invention when the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the chlorohydrin is dichloropropanol and the epoxide is epichlorohydrin.

A dichloropropanol dehydrochlorination unit (1) is supplied with 25 dichloropropanol via line (2) and with dehydrochlorinating agent via line (3). Epichlorohydrin is withdrawn via line (4) and organic compounds other than epichlorohydrin via line (5). At least a fraction of these compounds may supply a chlorinolysis plant (21) via line (33) and/or a plant for high-temperature oxidation of chlorine compounds (23) via line (34). The epichlorohydrin supplies a unit for preparing epoxy resins (8) via line (6) and/or a unit for preparing 30 polyglycerols (9) via line (7). The dichloropropanol originates from a unit for hypochlorinating allyl chloride (10) via line (11) and/or from a unit for chlorinating glycerol (12) via line (13). The unit for chlorinating glycerol (12) is supplied with crude and/or purified glycerol via line (14). The crude and/or purified glycerol originates from a unit for producing biodiesel (15), from which 35 biodiesel is likewise withdrawn, via line (37), and which is supplied with animal

and/or vegetable oils and/or fats via line (16) and with alcohol, preferably methanol, via line (17). The unit for chlorinating glycerol (12) is supplied with hydrogen chloride and/or with aqueous hydrogen chloride solution via line (18). The hydrogen chloride and/or the aqueous solution of hydrogen chloride 5 originate from a unit for preparing allyl chloride by chlorinating propylene (19) via line (20) and/or from a unit for preparing chloromethanes (35) via line (36) and/or from a chlorinolysis unit (21) via line (22) and/or from a high-temperature oxidation unit (23) via line (24). Allyl chloride is withdrawn from unit (19) and at least a fraction of this allyl chloride is supplied to the hypochlorination unit 10 (10) via line (25). Organic compounds other than allyl chloride are withdrawn from the unit for preparing allyl chloride (19) via line (26), and at least a fraction thereof is used to supply the chlorinolysis unit (21) via line (27) and/or the unit for high-temperature oxidation of chlorine compounds (23) via line (28). Perchloroethylene and carbon tetrachloride are withdrawn via line (29) from the 15 chlorinolysis unit (21), and organic compounds other than perchloroethylene and carbon tetrachloride are withdrawn therefrom via line (30), and at least a fraction of these compounds may be recycled to the chlorinolysis unit via line (31) and/or may supply the unit for high-temperature oxidation of chlorine compounds (23) via line (32). The chlorinolysis unit and the unit for high-temperature oxidation 20 of chlorine compounds may be supplied with organic products obtained from preparation units other than those mentioned. The unit for preparing dichloropropanol may be supplied with hydrogen chloride and/or hydrochloric acid obtained from preparation processes other than those mentioned above.

The advantages derived from this plan include the following:

- 25 (a) an advantageous utilization of the acids and organic products co-produced in the various preparation processes;
- (b) a limitation of transportation of dangerous materials, with elimination of the costs associated with such transportation;
- (c) a sharing of plant between the two epichlorohydrin synthesis processes, such 30 as the dehydrochlorination step, for example;
- (d) the re-use of waters obtained from the processes, contaminated by organic substances, or the invert waters from these plants, either to the unit for hypochlorinating allyl chloride to dichloropropanol (19) or to the dehydrochlorination unit (1). The waters obtained from the processes are, for 35 example, the waters obtained from pumps or ejectors which serve to

maintain the vacuum in the plants. They may also be the waters obtained after decantation from the organic substances.

C L A I M S

1. Process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.
5
2. Process according to Claim 1, wherein the organic hydrocarbon compound is selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.
10
3. Process according to Claim 2, wherein the unsaturated aliphatic hydrocarbon is selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene and methylacetylene, the saturated aliphatic hydrocarbon is selected from methane, ethane, propane and butane and the aromatic hydrocarbon is benzene.
15
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the organic halogen compound is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.
20
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, wherein the organic halogen compound is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.
25
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, wherein the organic oxygen compound is selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.
30
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein the metal is selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal 5 to 800°C.

9. Process according to any one of Claims 1 to 8, wherein the chlorinating agent comprises hydrogen chloride.

10. Process according to Claim 9, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen 10 chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.

11. Process according to Claim 9 or 10, wherein the hydrogen chloride is gaseous hydrogen chloride containing not more than 15% by volume of water and not more than 5% by volume of nitrogen, and comprises at least one of the following substances in an amount in the chlorinating agent, not taking account 15 of the water and the nitrogen in the chlorinating agent, of :

- (a) oxygen in an amount less than or equal to 5% by volume
- (b) hydrogen in an amount less than or equal to 0.1% by volume
- (c) chlorine in an amount less than or equal to 2000 ppm by volume
- (d) methane in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- 20 (e) carbon monoxide in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (f) carbon dioxide in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (g) organic hydrocarbon products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume
- (h) organic chlorine products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by 25 volume
- (i) organic fluorine products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume

- (j) organic oxygen products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume
- (k) propylene in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- 5 (l) monochloropropenes in an amount less than or equal to 15 000 ppm by volume
- (m) chloropropane in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (n) organic oxygen compounds in an amount less than or equal to 5000 ppm by volume

10 12. Process according to Claim 9 or 10, wherein the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride and comprises at least one of the following substances in an amount in the chlorinating agent, not taking account of the water in the chlorinating agent, of :

- (a) oxygen in an amount less than or equal to 5% by volume
- (b) hydrogen in an amount less than or equal to 0.1% by volume
- 15 (c) chlorine in an amount less than or equal to 2000 ppm by volume
- (d) methane in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (e) carbon monoxide in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (f) carbon dioxide in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume

20 (g) organic hydrocarbon products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume

- (h) organic chlorine products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume
- (i) organic fluorine products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume

25 (j) organic oxygen products in an amount less than or equal to 50 000 ppm by volume

- (k) propylene in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume
- (l) monochloropropenes in an amount less than or equal to 15 000 ppm by volume
- (m) chloropropane in an amount less than or equal to 10 000 ppm by volume

5 (n) organic oxygen compounds in an amount less than or equal to 5000 ppm by volume

- (o) metals, taken individually, in an amount less than or equal to 5 ppm by weight.

10 13. Process according to any one of Claims 1 to 12, followed by preparation of an epoxide.

14. Process according to Claim 13, followed by a process for preparing epoxy resins.

15 15. Process according to any one of Claims 1 to 14, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

16. Process according to any one of Claims 1 to 15, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

20 17. Process according to any one of Claims 13 to 16, according to which the epoxide is selected from ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

25 18. Process according to any one of Claims 13 to 17, according to which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the chlorohydrin is dichloropropanol and the epoxide is epichlorohydrin.

19. Process according to Claim 18, wherein the epichlorohydrin is used in the preparation of epoxy resins.

20. Plant for implementing an integrated process, comprising:

- (a) a unit for preparing allyl chloride and/or a unit for preparing chloromethanes and/or a chlorinolysis unit and/or a unit for oxidizing chlorine compounds, from which exits a chlorinating agent comprising hydrogen chloride
- 5 (b) a unit for preparing a chlorohydrin by chlorination of a polyhydroxylated hydrocarbon, of an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of a mixture thereof, the said unit being supplied with the chlorinating agent from unit (a) and from which exits the chlorohydrin
- 10 (c) a unit for preparing an epoxide by dehydrochlorination of the chlorohydrin, the said unit being supplied with chlorohydrin from unit (b) and from which exits the epoxide.

21. Plant according to Claim 20, comprising:

- (d) a unit for preparing epoxy resins which is supplied with the epoxide from unit (c).

22. Plant according to Claim 21, wherein the preparation units (a), (b), (c) and (d) are situated on a single site.

15 23. Plant according to Claim 21 or 22, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the chlorohydrin is dichloropropanol and the epoxide is epichlorohydrin.

20 24. Process for preparing organic chlorine products, comprising at least one process for preparing dichloropropanol from glycerol and a chlorinating agent selected from aqueous hydrochloric acid and preferably anhydrous hydrogen chloride, the process for preparing dichloropropanol being supplied at least partly with the chlorinating agent obtained from a process for preparing allyl chloride and/or for chlorinolysis and/or for oxidizing chlorine compounds at 25 a temperature greater than or equal to 1000°C.

A B S T R A C T

Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent

Process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

No figure.

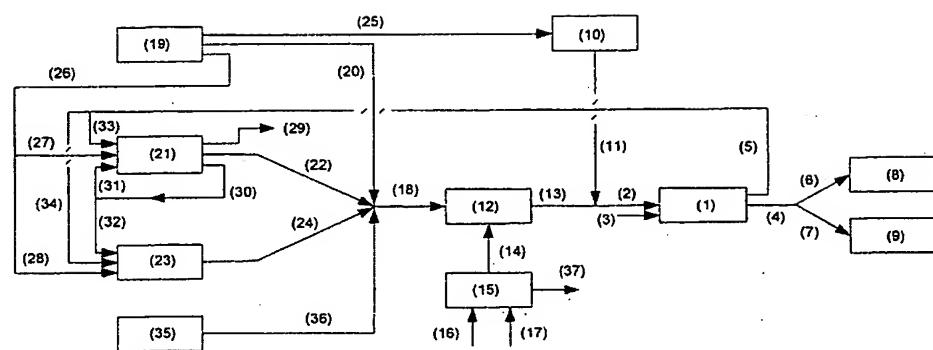
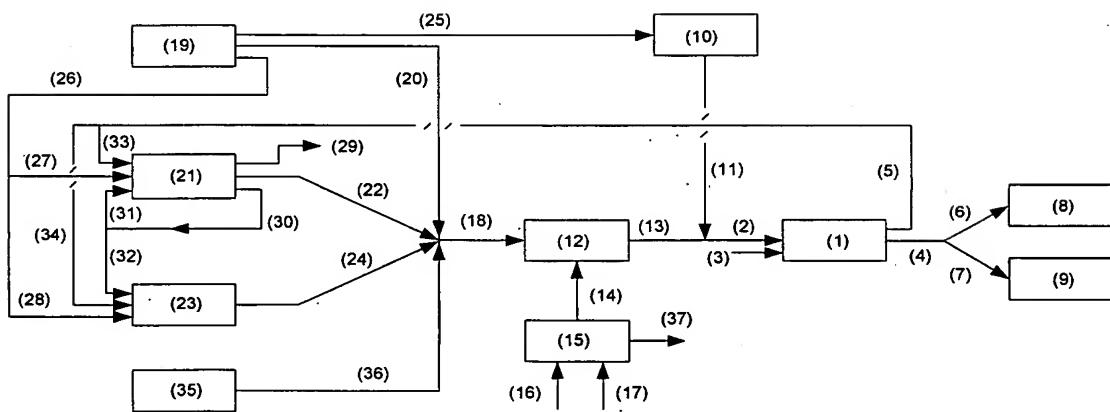
Figure 1

Figure 1

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106153 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 29/82 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062448

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai mentionné à l'article 21.2a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : KRAFFT, Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode Saint Genèse (BE).

(54) Title: METHOD FOR MAKING A CHLORHYDRINE BY REACTION BETWEEN A POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDROCARBON AND A CHLORINATING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CHLORHYDRINE PAR REACTION ENTRE UN HYDROCARBURE ALIPHATIQUE POLY HYDROXYLE ET UN AGENT DE CHLORATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a chlorhydrine from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester, or a mixture thereof, and a chlorinating agent, the chlorinating agent containing at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, a hydrocarbon organic compound, a halogen organic compound, an oxygen-containing organic compound and a metal.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, l'agent de chloration contenant au moins un des composés suivants: azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

WO 2006/106153 A2

- 1 -

Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, 5 déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une chlorhydrine. Elle se rapporte plus spécifiquement à un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration. 10

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, 15 Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de 20 matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande internationale WO 2005/021476 et la demande 25 WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrivent un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène peut être gazeux ou sous forme de solutions aqueuses.

La toxicité et la corrosivité de ces composés rendent leur préparation, leur purification, leur stockage et leur transport délicats. Le chlorure d'hydrogène est toxique par contact, inhalation et ingestion (The Merck Index, Eleventh Edition, 30 1989, pages 759). Il est habituellement transporté sous forme de gaz liquéfié dans des récipients sous pression. L'acide chlorhydrique aqueux est

- 2 -

extrêmement corrosif (The Merck Index, Eleventh Edition, 1989, pages 756) et requiert des équipements en matériaux spéciaux pour son stockage et son transport. Ces inconvénients sont pénalisants pour les procédés de fabrication de produits organiques chlorés qui utilisent ces agents de chloration à l'une de leurs 5 étapes.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication de chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration qui ne présente pas ces inconvénients.

10 L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, l'agent de chloration contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique 15 hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

On a trouvé de façon surprenante qu'une alimentation au moins partielle du procédé de fabrication de chlorhydrine par un agent de chloration contenant ces 20 composés donne de particulièrement bons résultats. En particulier, le rendement du procédé de fabrication de la chlorhydrine n'est pas altéré par l'utilisation de cet agent de chloration.

Dans le procédé selon l'invention, le composé organique hydrocarboné est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

25 Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique insaturé est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène et leurs mélanges, l'hydrocarbure aliphatique saturé est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane et leurs mélanges, et l'hydrocarbure aromatique est le benzène.

30 Dans le procédé selon l'invention, le composé organique halogéné est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Dans le procédé selon l'invention, le composé organique halogéné est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

5 Dans le procédé selon l'invention, le composé organique oxygéné est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges.

Dans le procédé selon l'invention, le métal est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

10 Dans le procédé selon l'invention, l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

15 Les procédés de fabrication peuvent être menés indépendamment en mode batch ou en mode continu. On préfère qu'au moins un des procédés soit mené en mode continu. On préfère plus particulièrement que le mode continu soit utilisé pour l'ensemble des procédés de fabrications considérés.

20 Dans le procédé selon l'invention, l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

25 Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp³. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp³ portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool

polyvinyle. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes 5 de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 10 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon 15 préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges 20 d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au 25 procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé 30 contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine 35 « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine

de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 5 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon 10 l'invention peuvent être obtenus au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le 15 gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de 20 ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le 25 propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières 30 issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de 35 biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy

- 6 -

Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par 5 hydrogénéation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles 10 d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de 15 coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses 20 d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

25 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence 30 d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre 35 sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange d'entre eux, peut être tel que décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser du glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables.

Le procédé de fabrication de chlorhydrines selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'un époxyde.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

Le procédé de fabrication de l'époxyde peut être suivi d'un procédé de fabrication de résines époxy.

Les procédés dont peut être issu l'agent de chloration sont souvent associés. Les sous-produits lourds de la synthèse du chlorure d'allyle et de l'épichlorhydrine sont avantageusement employés comme source de matières premières dans un procédé de chlorinolyse à haute température pour produire des matières commercialement valorisées. Ces installations peuvent cependant avoir d'autres sources de matières premières. L'oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C est utilisée pour éliminer les déchets organiques chlorés ou oxygénés.

Les procédés dont peut être issu l'agent de chloration génèrent du chlorure d'hydrogène ou des solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène comme

co-produit. Ces acides sont généralement de qualités médiocres, contenant des traces de matières organiques. Ils sont avantageusement engagés dans le procédé de fabrication de chlorhydrine susmentionné tels quels ou après un traitement.

On a trouvé de façon surprenante qu'une alimentation au moins partielle du procédé de fabrication de chlorhydrine par l'agent de chloration brut issu tel quel de ces procédés de fabrication donne de particulièrement bons résultats. En particulier, le rendement du procédé de fabrication de la chlorhydrine n'est pas altéré par l'utilisation de cet agent de chloration non traité.

De plus, une alimentation au moins partielle du procédé de fabrication de chlorhydrine par l'agent de chloration issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhane et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C, outre une limitation de transports de matières dangereuses avec suppression des coûts liés à ces transports, permet une valorisation alternative intéressante des acides co-produits dans ces procédés. De plus, un partage d'installation entre divers procédés de fabrication d'un même produit peut être envisagé, ce qui contribue également à une réduction des coûts de ces procédés.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un produit brut ou un produit épuré, tels que spécifiquement divulgués dans la demande

WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chglorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux peut être inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester

d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol 5 est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césum, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

10 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

15 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 20 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 25 à 0,1 µg/kg.

30 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

35 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césum de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure

- 10 -

ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

5 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

10 Cet agent de chloration est particulièrement avantageux, puisqu'il est souvent obtenu comme sous-produit en synthèse organique de chloration, d'élimination ou de substitution, ou encore par combustion. La présente invention permet une valorisation de ce sous-produit.

15 Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agent de chloration provient au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle.

20 Dans une première variante de ce premier mode de réalisation, le chlorure d'allyle peut être obtenu par chloration du propylène. Le procédé de fabrication de chlorure d'allyle est alors alimenté avec au moins du propylène et du chlore. D'autres composés peuvent également présents dans l'alimentation comme par exemples des hydrocarbures non chlorés autres que le propylène, des hydrocarbures partiellement chlorés, des hydrocarbures totalement chlorés ou leurs mélanges.

25 Dans une deuxième variante de ce premier mode de réalisation, le chlorure d'allyle peut être obtenu par déshydrochloration de dichloropropane. Le procédé de fabrication de chlorure d'allyle est alors alimenté avec au moins des hydrocarbures partiellement chlorés, contenant de préférence du dichloropropane, en particulier du 1,2-dichloropropane.

30 Une description des procédés de fabrication du chlorure d'allyle peut être trouvée à la référence « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, 1985, Volume A1, pages 427-429 ».

Dans un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agent de chloration provient au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorométhanes.

35 Dans ce deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication est alimenté avec du méthane et/ou du chlorure de méthyle et du chlore. Le procédé

de chloration peut être thermique, photochimique ou catalytique. Les procédés thermique et photochimique sont préférés.

Une description des procédés de fabrication des chlorométhanes peut être trouvée à la référence « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, 5 Completely Revised Edition, 1986, Volume A6, pages 240-252 ».

Dans un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agent de chloration provient au moins partiellement d'un procédé de chlorinolyse. Par chlorinolyse, on entend désigner toute réaction de décomposition par le chlore et plus particulièrement les réactions de 10 décompositions de composés organiques, effectuées à des températures supérieures ou égales à 300 °C, de préférence supérieures ou égales à 350 °C. Dans ce troisième mode réalisation, le procédé de chlorinolyse est alimenté avec au moins du chlore et des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, saturés ou insaturés, de préférence aliphatiques et choisis parmi les hydrocarbures 15 aliphatiques non chlorés, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, les hydrocarbures aliphatiques partiellement et/ou totalement chlorés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et de 1 à 14 atomes de chlore, et leurs mélanges. Les hydrocarbures non chlorés sont par exemple du propane, du propylène, du méthyl acrylique, du méthane et de l'éthylène. Les hydrocarbures partiellement 20 chlorés sont par exemple du chloroforme, des trichloropropanes, des chloropropènes, des tétrachloréthanes, des trichloroéthanes, du chlorure d'acrylique et des tétrachloropentane. Les hydrocarbures totalement chlorés peuvent être sélectionnés parmi le tétrachlorure de carbone, l'hexachloroéthane, et le perchloroéthylène. Un exemple d'un tel procédé est le procédé de pyrolyse 25 d'hydrocarbures chlorés contenant de un à trois atomes de carbone en présence de chlore pour la production de perchloroéthylène et de tétrachlorure de carbone. Généralement, ces hydrocarbures ne contiennent pas d'autres hétéroatomes que le chlore.

Une description des procédés de chlorinolyse peut être trouvée à la 30 référence « Propylene and its Industrial Derivatives, Hancock E.G., 1973, pages 298-332».

Dans un quatrième mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agent de chloration provient au moins partiellement d'un procédé d'oxydation 35 de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C. Cette température est souvent supérieure ou égale à 900 °C et plus particulièrement supérieure ou égale à 1000 °C. Par la suite, on désignera ce procédé par procédé

d'oxydation à haute température dans ce mode réalisation, le procédé d'oxydation est alimenté avec au moins un agent oxydant et au moins un composé chloré.

Dans ce quatrième mode de réalisation, l'agent oxydant peut être 5 sélectionné parmi l'oxygène, les oxydes de chlore, les oxydes d'azote, leurs mélanges et leurs mélanges avec l'azote. De l'eau peut être utilement ajoutée à l'agent oxydant en particulier pour faciliter l'oxydation des composés chlorés.

Dans ce quatrième mode réalisation, les composés chlorés peuvent être des 10 composés inorganiques ou organiques. Les composés organiques chlorés sont préférés. Ces composés organiques chlorés sont des hydrocarbures choisis parmi les hydrocarbures partiellement chlorés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et de 1 à 21 atomes de chlore, les hydrocarbures totalement chlorés comprenant de 1 à 4 atomes de carbones et leurs mélanges.

Un exemple d'un tel procédé d'oxydation de composés chlorés est celui 15 dans lequel on oxyde des composés organiques chlorés et oxygénés sous forme de gaz carbonique. Dans un tel procédé, on oxyde à haute température des composés chlorés issus des procédés de fabrication de chlorure d'allyle, d'épichlorhydrine, de dichloroéthane, d'oxyde de propylène, de chlorure de vinylidène, de chlorure de vinyle, 1,1,1-trichloréthane, de chlorométhanes, de 20 trichloroéthylène et de procédé de chlorinolyse, permettant de valoriser le contenu énergétique des composés chlorés sous forme de CO₂ et générant du chlorure d'hydrogène sous forme de solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique « technique ») pouvant être épurées ou non.

Une description des procédés d'oxydation à haute température peut être 25 trouvée à la référence « « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, 1985, Volume A13, pages 292-293 ».

Dans un premier aspect préféré du procédé selon l'invention, l'agent de 30 chloration issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation à haute température qui alimente la fabrication du dichloropropanol, contient du chlorure d'hydrogène, liquide ou gazeux, de préférence gazeux. Le chlorure d'hydrogène est de manière particulièrement préférée substantiellement anhydre. Par chlorure d'hydrogène « substantiellement anhydre », on entend désigner du chlorure d'hydrogène dont 35 la teneur en eau est généralement inférieure ou égale à 15 % en mole, de préférence inférieure ou égale à 10 % en mole et de manière particulièrement

préférée inférieure ou égale à 8 % en mole. Cette teneur en eau est généralement supérieure ou égale à 0,01 ppm en mole.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en azote de l'agent de chloration est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol,

5 souvent supérieure ou égale à 10 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 20 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 50 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 40 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 30 000 ppm vol.

10 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en oxygène de l'agent de chloration en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm volume et souvent supérieure ou égale à 0,5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 5 % vol, souvent inférieure ou égale à 2 % vol et en particulier inférieure ou égale à 1 % vol.

15 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en hydrogène de l'agent de chloration en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol et souvent supérieure ou égale à 0,5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 0,1 % vol et souvent inférieure ou égale à 500 ppm vol.

20 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en chlore de l'agent de chloration en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol et souvent supérieure ou égale à 0,5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 2 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 1 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 500 ppm vol.

25 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en méthane de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 10 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 5 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 40 000 ppm vol.

30 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en monoxyde de carbone de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou

égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 0,5 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 1 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 10 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 5 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 4 000 ppm vol.

5 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en dioxyde de carbone de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 0,5 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 1 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 10 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 5 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 4 000 ppm vol.

10 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur globale en produits organiques chlorés comme par exemple, les chlorométhanes, le chlorure d'éthyle, le dichloroéthane, le chlorure de vinyle et le chlorobenzène, dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 50 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 20 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 10 000 ppm vol.

15 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur globale en produits organiques non chlorés comme par exemple, l'éthylène, l'acétylène, l'éthane, le propylène, le méthylacétylène et le propane, dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 50 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 20 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 10 000 ppm vol.

20 Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur globale en produits organiques fluorés, comme par exemple, le fluorure de vinyle, le fluoroéthane, le fluorure de vinylidène et les fluorométhanes, dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 500 ppm vol, souvent

inférieure ou égale à 20 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 10 000 ppm vol.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur globale en produits organiques comprenant des hétéroatomes autres que le chlore et le fluor 5 comme par exemple, des alcools et des acides, dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol . Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 50 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 10 10 20 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 10 000 ppm vol.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en propylène de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure 15 ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 15 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 10 000 ppm volet en particulier inférieure ou égale à 5 000 ppm vol.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en monochloropropène de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et 20 de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol . Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 5 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 1 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 500 ppm vol.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la somme des teneurs 25 en chloropropane de l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol . Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 10 30 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 4 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 3 000 ppm vol.

Dans ce premier aspect du procédé selon l'invention, la teneur en isopropanol, chloroalcools et chloroéthers de l'agent de chloration, en ne tenant 35 pas compte de l'eau et de l'azote présents dans l'agent de chloration, est généralement supérieure ou égale à 0,1 ppm vol, souvent supérieure ou égale à 1 ppm vol et en particulier supérieure ou égale à 5 ppm vol. Cette teneur est

généralement inférieure ou égale à 5 000 ppm vol, souvent inférieure ou égale à 4 000 ppm vol et en particulier inférieure ou égale à 3 000 ppm vol.

Dans un deuxième aspect préféré du procédé selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Dans ce cas, la 5 teneur de la solution en chlorure d'hydrogène est généralement d'au moins 10 % en poids. De préférence, cette teneur est supérieure ou égale à 15 % en poids. Dans ce cas, la teneur de la solution en chlorure d'hydrogène est généralement d'au plus 37 % en poids.

10 Ce deuxième aspect permet la valorisation de solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène de basses qualités, issu par exemple de la pyrolyse de composés organiques chlorés ou ayant été utilisé pour le décapage de métaux.

Dans une première variante de ce deuxième aspect, on utilise une solution aqueuse concentrée de chlorure d'hydrogène, comprenant généralement de 28 à 15 37 % en poids de chlorure d'hydrogène comme source primaire de l'agent de chloration et on sépare ladite solution concentrée, par exemple par évaporation, en au moins deux fractions, la première étant constituée essentiellement de chlorure d'hydrogène anhydre et la deuxième comprenant du chlorure d'hydrogène et de l'eau dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope, ledit azéotrope étant constitué, à une pression de 101,3 kPa de 19 à 20 25 % de chlorure d'hydrogène, et de 75 à 81 % en poids d'eau, en particulier d'environ 20 % en poids de chlorure d'hydrogène et d'environ 80 % d'eau. La solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 20 % peut éventuellement être mise en œuvre pour absorber du chlorure d'hydrogène produit par le procédé de fabrication de chlorure d'allyle, le procédé de chlorinolysé, le procédé de 25 fabrication de chlorométhane et le procédé d'oxydation à haute température, de façon à générer une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 33 % en poids de chlorure d'hydrogène.

30 Lorsqu'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène est utilisée comme agent de chloration, cet aspect permet l'utilisation d'un agent de chloration transportable de manière aisée tout en permettant un contrôle efficace de la teneur en eau dans le milieu réactionnel, en particulier lorsque la réaction entre le glycérol et l'agent de chloration est effectuée en plusieurs étapes.

35 La solution aqueuse de chlorure d'hydrogène utilisée dans ce deuxième aspect du procédé selon l'invention peut contenir d'autres composés que l'eau et le chlorure d'hydrogène. Ces composés peuvent être entre autres des composés inorganiques chlorés ou non chlorés et des composés organiques saturés ou

insaturés, non chlorés, partiellement chlorés ou totalement chlorés. Ces composés peuvent être différents selon le procédé de fabrication dont la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène est issue.

Dans ce deuxième aspect du procédé selon l'invention, les teneurs en 5 oxygène, en hydrogène, en chlore, en méthane, en monoxyde de carbone, en dioxyde de carbone, en composés organiques chlorés, en composés organiques non chlorés, en composés organiques fluorés, en composés organiques comprenant des hétéroatomes autres que le chlore et le fluor, en propylène, en monochloropropènes, en choropropanes, en isopropanol, chloroalcools et 10 chloroéthers, dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau présente dans l'agent de chloration, sont identiques aux valeurs données plus haut, pour le premier aspect du procédé selon l'invention.

Dans ce deuxième aspect du procédé selon l'invention, les teneurs individuelles en métaux et en particulier en métaux alcalins, en métaux alcalino- 15 terreux, en fer, en nickel, en cuivre, en plomb, en arsenic, en cobalt, en titane, an cadmium, en antimoine, en mercure, en zinc, en sélénium en aluminium et en bismuth sont généralement supérieures ou égales à 0,03 ppb en poids, souvent supérieures ou égales à 0,3 ppb en poids et fréquemment supérieures à 1 ppb en poids. Ces teneurs sont généralement inférieures ou égales à 5 ppm en poids et 20 de préférence inférieures ou égales à 1 ppm en poids.

Dans le procédé selon l'invention, la fraction d'agent de chloration qui alimente la fabrication de dichloropropanol et qui est issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhane et/ou d'un procédé d'oxydation à haute 25 température est généralement supérieure ou égale à 0 % en poids de l'agent de chloration, souvent supérieure ou égale à 10 % en poids et fréquemment supérieure ou égale à 20 % en poids. Cette fraction est généralement inférieure ou égale à 100 % en poids de l'agent de chloration, souvent inférieure ou égale à 90 % en poids et fréquemment inférieure à 80 % en poids.

30 Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

35 Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester

d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux ,non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

- 20 -

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon

5 l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

10 Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon

15 l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, 20 ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon

25 l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant 30 organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxane, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de 35 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme 5 décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly 10 hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la 15 chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. 20 Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les 25 impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly 30 hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut 35 citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les

triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

5 Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

10 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

15 L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

15 Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

20 Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

25 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

30 Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

35 Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

La séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés 5 ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions 10 minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande 15 de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Mention particulière est faite d'un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une 20 chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé 25 comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure 30 aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est un opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une 35 chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange

d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée 10 au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent 15 de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur.

Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : 20 (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à 25 l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de 30 SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de 35

préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou 25 alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation 30 à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) 35 est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de

filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanediol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du

chloropropanediol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25. Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut se faire en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme 5 décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en céto 10 ne halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un 15 procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone 20 halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme 25 décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée 30 au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique 35 poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu

réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, 5 un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, 10 le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, (b) on soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à 15 l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique chloré selon l'invention, le procédé de fabrication de la chlorhydrine peut être intégré dans un 20 schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde 25 comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

30 Les différents procédés intervenant dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention peuvent ou non faire partie d'un procédé intégré de fabrication de produits organiques chlorés. Un procédé intégré est préféré.

L'invention concerne également une installation pour la mise en œuvre d'un procédé intégré comprenant :
35 (a) une unité de fabrication de chlorure d'allyle et/ou une unité de fabrication de chlorométhanes et/ou une unité de chlorinolyse et/ou une unité d'oxydation

de composés chlorés dont sort un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène,

(b) une unité de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou
5 d'un mélange d'entre eux, alimentée avec l'agent de chloration de l'unité (a) et dont sort de la chlorhydrine,
(c) une unité de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration de la chlorhydrine alimentée en chlorhydrine de l'unité (b) et dont sort de l'époxyde.

10 Cette installation peut comporter :

(d) une unité de fabrication de résines époxy alimentée avec de l'époxyde de l'unité (c).

Les différentes unités de fabrication sont de préférence réparties sur un même site industriel ou sur des sites proches, et de manière plus particulièrement préférée sur un même site. Le schéma industriel comprenant ces unités sur un même site ou sur des sites proches est particulièrement avantageux, comme par exemple, une unité selon le procédé de fabrication de chlorhydrine susmentionnée à proximité d'unités de fabrication de chlorure d'allyle et d'époxydes auxquelles s'ajoutent éventuellement une unité de chlorinolyse et/ou une unité de fabrication de chlorométhane et/ou une unité d'oxydation à haute température de composés chlorés. Par sites proches, on entend désigner en particulier des sites industriels suffisamment proches pour que le transport des matières entre les installations puisse se faire économiquement par des collecteurs.

25 Dans le procédé et l'installation selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol, la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol et l'époxyde est de préférence l'épichlorhydrine.

Lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, celui-ci peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

30 La Figure 1 montre un schéma particulier d'installation utilisable pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, dans le cas où l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, la chlorhydrine est le dichloropropanol et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

35 Une unité de déshydrochloration de dichloropropanol (1) est alimentée en dichloropropanol via la ligne (2) et en agent de déshydrochloration via la ligne (3). On soutire de l'épichlorhydrine via la ligne (4) et des composés organiques autres que l'épichlorhydrine via la ligne (5). Au moins une fraction

de ces composés peuvent alimenter une installation de chlorinolysé (21) via la ligne (33) et/ou une installation d'oxydation à haute température de composés chlorés (23) via la ligne (34). L'épichlorhydrine alimente une unité de fabrication de résines époxy (8) via la ligne (6) et/ou une unité de fabrication de polyglycérols (9) via la ligne (7). Le dichloropropanol provient d'une unité d'hypochloration de chlorure d'allyle (10) via la ligne (11) et/ou d'une unité de chloration de glycérol (12) via la ligne (13). L'unité de chloration de glycérol (12) est alimentée en glycérol brut et/ou épuré via la ligne (14). Le glycérol brut/et ou épuré provient d'une unité de fabrication de biodiesel (15) dont on soutire également du biodiesel via la ligne (37) et qui est alimentée en graisses et/ou huiles végétales et/ou animales via la ligne (16) et en alcool, de préférence du méthanol via la ligne (17). L'unité de chloration du glycérol (12) est alimentée en chlorure d'hydrogène et/ou en solution aqueuse de chlorure d'hydrogène via la ligne (18). Le chlorure d'hydrogène et/ou la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène proviennent d'une unité de fabrication de chlorure d'allyle par chloration du propylène (19) via la ligne (20) et/ou d'une unité de fabrication de chlorométhanes (35) via la ligne (36) et/ou d'une unité de chlorinolysé (21) via la ligne (22) et/ou d'une unité d'oxydation à haute température (23) via la ligne (24). On soutire de l'unité (19) du chlorure d'allyle et on alimente au moins une fraction de ce chlorure d'allyle dans l'unité d'hypochloration (10) via la ligne (25). On soutire de l'unité de fabrication de chlorure d'allyle (19) des composés organiques autres que le chlorure d'allyle via la ligne (26) dont au moins une fraction sert à alimenter l'unité de chlorinolysé (21) via la ligne (27) et/ou l'unité d'oxydation à haute température de composés chlorés (23) via la ligne (28). On soutire de l'unité de chlorinolysé (21) du perchloroéthylène et du tétrachlorure de carbone via la ligne (29) et des composés organiques autres que le perchlororéthylène et le tétrachlorure de carbone via la ligne (30) et au moins une fraction de ces composés peuvent être recyclés dans l'unité de chlorinolysé via la ligne (31) et/ou alimenter l'unité d'oxydation à haute température de composés chlorés (23) via la ligne (32). Les unités de chlorinolysé et d'oxydation à haute température de composés chlorés peuvent être alimentées avec des produits organiques issus d'autres unité de fabrication que celles mentionnées. L'unité de fabrication de dichloropropanol peut être alimentée avec du chlorure d'hydrogène et/ou de l'acide chlorhydrique issus de procédés de fabrication autres que ceux mentionnés ci-dessus.

Les avantages retirés de ce schéma sont entre autres les suivants :

- (a) Une valorisation intéressante des acides et produits organiques co-produits dans les divers procédés de fabrication,
- 5 (b) Une limitation de transports de matières dangereuses avec suppression des coûts liés à ces transports,
- (c) Un partage d'installations entre les deux procédés de synthèse de l'épichlorhydrine comme par exemple l'étape de déshydrochloration,
- (d) Une réutilisation des eaux issues des procédés, souillées par des organiques ou des eaux de radiers de ces installations soit à l'unité d'hypochloration du 10 chlorure d'allyle en dichloropropanol (19) ou à l'unité de déshydrochloration (1). Les eaux issues des procédés sont par exemple, les eaux issues des pompes ou des éjecteurs servant à maintenir le vide dans les installations. Il peut aussi s'agir des eaux obtenues après décantation des organiques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, l'agent de chloration contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.
5
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé organique hydrocarboné est choisi parmi les hydrocarbures hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés, et leurs mélanges.
10
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique insaturé est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène et le méthylacétylène, l'hydrocarbure aliphatique saturé est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane et le butane et l'hydrocarbure aromatique est le benzène.
15
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le composé organique halogéné est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le composé organique halogéné est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le composé organique oxygéné est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le métal est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le
30

nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth et leurs mélanges.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel le chlorure d'hydrogène est du chlorure d'hydrogène gazeux contenant au plus 15 % vol d'eau et au plus 5 % vol d'azote, et contient au moins une des substances suivantes en teneur dans l'agent de chloration, en ne tenant pas compte de l'eau et de l'azote dans l'agent de chloration :

- (a) oxygène en une teneur inférieure ou égale à 5 % vol
- (b) hydrogène en une teneur inférieure ou égale à 0,1 % vol
- 20 (c) chlore en une teneur inférieure ou égale à 2000 ppm vol
- (d) méthane en une teneur et inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- (e) monoxyde de carbone en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- (f) dioxyde de carbone en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- 25 (g) produits organiques hydrocarbonés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- (h) produits organiques chlorés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol

- 36 -

- (i) produits organiques fluorés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- (j) produits organiques oxygénés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- 5 (k) propylène en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
 - (l) monochloropropènes en une teneur inférieure ou égale à 15 000 ppm vol
 - (m) chloropropane en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
 - (n) composés organiques oxygénés en une teneur inférieure ou égale à 5 000 ppm vol
- 10 12. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et contient au moins une des substances suivantes en teneur dans l'agent de chloration en ne tenant pas compte de l'eau dans l'agent de chloration :
 - (a) oxygène en une teneur inférieure ou égale à 5 % vol
 - 15 (b) hydrogène en une teneur inférieure ou égale à 0,1 % vol
 - (c) chlore en une teneur inférieure ou égale à 2000 ppm vol
 - (d) méthane en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
 - (e) monoxyde de carbone en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
 - (f) dioxyde de carbone en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- 20 (g) produits organiques hydrocarbonés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- (h) produits organiques chlorés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- 25 (i) produits organiques fluorés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol

- (j) eproduits organiques oxygénés en une teneur inférieure ou égale à 50 000 ppm vol
- (k) propylène en une teneur t inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- (l) monochloropropènes en une teneur inférieure ou égale à 15 000 ppm vol
- 5 (m) chloropropane en une teneur inférieure ou égale à 10 000 ppm vol
- (n) composés organiques oxygénés en une teneur inférieure ou égale à 5 000 ppm vol
- (o) métaux pris individuellement en une teneur inférieure ou égale à 5 ppm en poids.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 suivi d'une fabrication d'un époxyde.

14. Procédé selon la revendication 13 suivi d'un procédé de fabrication de résines époxy.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux..

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, selon lequel l'époxyde est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17 selon lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol, la chlorhydrine est le dichloropropanol et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

- 38 -

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

20. Installation pour la mise en œuvre d'un procédé intégré comprenant :

5 (a) une unité de fabrication de chlorure d'allyle et/ou une unité de fabrication de chlorométhanes et/ou une unité de chlorinolyse et/ou une unité d'oxydation de composés chlorés dont sort un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène

10 (b) une unité de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, alimentée avec l'agent de chloration de l'unité (a) et dont sort de la chlorhydrine

15 (c) une unité de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration de la chlorhydrine alimentée en chlorhydrine de l'unité (b) et dont sort de l'époxyde.

21. Installation selon la revendication 20 comprenant :

(d) une unité de fabrication de résines époxy alimentée avec de l'époxyde de l'unité (c).

22. Installation selon la revendication 21 dans laquelle les unités de fabrication (a), (b), (c) et (d) sont situées sur un même site.

20 23. Installation selon la revendication 21 ou 22 dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol, la chlorhydrine est le dichloropropanol et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

25 24. Procédé de fabrication de produits organiques chlorés comprenant au moins un procédé de fabrication de dichloropropanol à partir de glycérol et d'un agent de chloration choisi parmi l'acide chlorhydrique aqueux et le chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, le procédé de fabrication de dichloropropanol étant alimenté au moins partiellement par de l'agent de chloration issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation de composés chlorés à une température

30 supérieure ou égale à 1000 °C.

1/1

Figure 1